

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-068050

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

H05B 33/10

(21)Application number : 10-251805

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1998

(72)Inventor : KOMAKI MASANORI
OKADA OSAMU
KONO ICHIRO

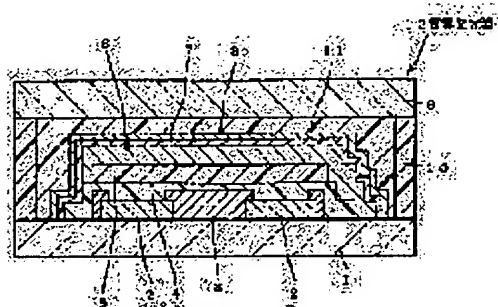
(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescent element which suppresses generation and growth of dark spots and has long service life for luminescence.

SOLUTION: Anodes 2, a positive hole transporting layer 4, an electron transport layer 5 and a cathode 6 are formed on a transparent substrate 1, to form an electroluminescent part. The whole electroluminescent part is covered with an organic protective film 7 and an inorganic protective film 8.

A back substrate 9 is laminated opposite to the transparent substrate 1 via a sealing member 10 made of a UV setting resin, then the sealing member 10 is cured. Thereafter, a UV adhesive 11 is injected into a gap between both the substrates 9, 1 and is cured. The electroluminescent element 12 formed in this manner can prevent infiltration of air by the organic protective film 7 and the inorganic protective film 8. In addition, the use of the sealing member 10 and the UV adhesive 11 made of the photosetting resin can suppress the generation of gas from them at curing, which also efficiently suppresses the deterioration of the electron transporting layer 5 and the back electrode 6, further suppresses generation and growth of dark spots.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-68050

(P2000-68050A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

3 K 0 0 7

33/10

33/10

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-251805

(22) 出願日 平成10年8月24日(1998.8.24)

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72) 発明者 小牧 政教

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ

オ計算機株式会社八王子研究所内

(72) 発明者 岡田 修

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ

オ計算機株式会社八王子研究所内

(74) 代理人 100074985

弁理士 杉村 次郎

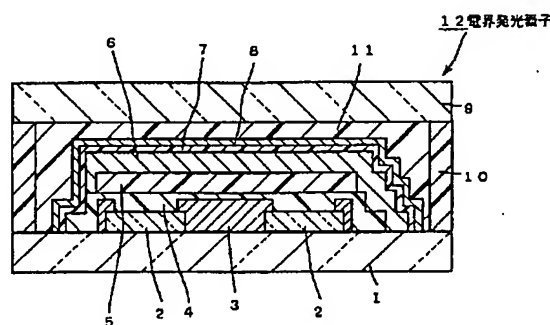
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 黒点の発生・成長を抑制し、発光寿命の長い電界発光素子を提供する。

【解決手段】 透明基板1の上にアノード電極2と正孔輸送層4と電子輸送層5をカソード電極6を形成して電界発光部とし、電界発光部全体を覆う有機保護膜7と無機保護膜8を形成する。背面基板9と透明基板1とを対向させてUV硬化樹脂でなるシール材10を介して両基板9、10を貼り合わせてシール材10を硬化させる。その後、両基板間の間隙にUV接着剤11を注入して硬化させる。このようにして形成された電界発光素子12は、有機保護膜7と無機保護膜8とで外気の侵入を防止できる。また、光硬化性樹脂でなるシール材10とUV接着剤11を採用しているため、硬化に際してこれらの部材からのガスの発生を抑えることができるため、電子輸送層5と背面電極6の劣化を有効に抑制することができる。黒点の発生・成長を抑制できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 前面基板上に、順次、前面電極、電界発光層、背面電極が積層された電界発光素子であって、少なくとも、前記電界発光層及び背面電極を覆うように保護膜が形成され、前記保護膜の上方に前記前面基板と対向する背面基板が配置され、前記前面基板と前記背面基板とで挟まれる空間の周囲がシール材で囲まれると共に、該空間に光硬化性樹脂が硬化されて充填されてなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 前記保護膜は、有機保護膜と無機保護膜とが積層されてなることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項3】 前記無機保護膜は、二酸化セリウム (CeO_2) 中に SiO_2 を導入してなることを特徴とする請求項2記載の電界発光素子。

【請求項4】 前記シール材は、光硬化性樹脂で形成されていることを特徴とする請求項1～請求項3に記載の電界発光素子。

【請求項5】 前面基板上に、順次、前面電極、電界発光層、背面電極を積層する工程と、前記前面基板上の少なくとも電界発光層及び背面電極を覆う保護膜を形成する工程と、背面基板の周縁に沿ってシール材を周回して形成する工程と、前記シール材を介して前記前面基板と背面基板とを貼り合わせて、前記前面電極、電界発光層、背面電極、及び保護膜を前記両基板間に封止する工程と、前記両基板間の隙間に光硬化性樹脂を注入して硬化させる工程と、を備えることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項6】 前記シール材は、光硬化性樹脂でなることを特徴とする請求項5記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記保護膜は、有機保護膜と無機保護膜とを積層してなることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載の電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）材料を用いた電界発光素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL材料を発光層に用いた電界発光素子は、自己発光を行うため視認性が高く、固体素子であるため耐衝撃性に優れ、直流低電圧駆動素子を実現するものとして注目を集めている。このような有機EL材料を用いた電界発光素子は、無機薄膜素子（有機分散型無機EL素子）、例えば $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 系の無機薄膜素子に比較して、長期保存信頼性（寿命）に欠けるなどの実用化を阻む問題点を有していた。しかし、最近では、有

機薄膜層を形成する有機材料の改良、カソード金属材料の改良、パッシベーション（ガスバリア膜）の研究が進み、環境放置信頼性試験においても改善されてきている。有機EL材料層を発光層に用いた電界発光素子としては、2層型構造（正孔輸送層と発光層）の開発と、さらにその発光層にレーザ色素をドーピングすることにより発光効率改善され、素子駆動時の半減寿命も1万時間を越える報告がなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような電界発光素子の半減寿命の測定は、窒素雰囲気、不活性ガス雰囲気、真空下の常温の環境で測定されたものがほとんどであり、実際の使用における信頼性に欠ける点が指摘されている。また、このような電界発光素子における大きな問題点の1つとして、有機層の劣化に伴い非発光領域であるダークスポットの成長がある。このダークスポットは、封止プロセスにおいて例えば100℃以上の熱履歴を与えることで成長が助長されたり、接着樹脂から出るガスの影響などにより成長が助長される。さらに、このような電界発光素子においては、既存接着樹脂（封止樹脂）での低ガスバリア性の問題などが指摘されている。

【0004】本発明は、ダークスポットの発生・成長を抑制した電界発光素子及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、前面基板上に、順次、前面電極、電界発光層、背面電極が積層された電界発光素子であって、少なくとも、前記電界発光層及び背面電極を覆うように保護膜が形成され、前記保護膜の上方に前記前面基板と対向する背面基板が配置され、前記前面基板と前記背面基板とで挟まれる空間の周囲がシール材で囲まれると共に、該空間に光硬化性樹脂が硬化されて充填されてなることを特徴としている。

【0006】従って、請求項1記載の発明では、少なくとも電界発光層と背面電極とが保護膜で覆われているため、外気による電界発光層の劣化や背面電極の酸化などを抑制することができ、前面基板と背面基板とシール材とで封止されると共に、光硬化性樹脂が注入されているため、電界発光部の封止を確実にすることができる。また、注入される光硬化性樹脂は、硬化に伴ってガスを発生させないため、電界発光層や背面電極の劣化をより抑制することができる。

【0007】請求項2記載の発明は、請求項1記載の電界発光素子であって、前記保護膜は、有機保護膜と無機保護膜とが積層されてなることを特徴としている。

【0008】請求項3記載の発明は、請求項2記載の電界発光素子であって、前記無機保護膜は、二酸化セリウム (CeO_2) 中に SiO_2 を導入してなることを特徴と

している。

【0009】請求項4記載の発明は、請求項1～請求項3に記載の電界発光素子であって、前記シール材は、光硬化性樹脂で形成されていることを特徴としている。

【0010】請求項5記載の発明は、電界発光素子の製造方法であって、前面基板上に、順次、前面電極、電界発光層、背面電極を積層する工程と、前記前面基板上の少なくとも電界発光層及び背面電極を覆う保護膜を形成する工程と、背面基板の周縁に沿ってシール材を周回して形成する工程と、前記シール材を介して前記前面基板と背面基板とを貼り合わせて、前記前面電極、電界発光層、背面電極、及び保護膜を前記両基板間に封止する工程と、前記両基板間の間隙に光硬化性樹脂を注入して硬化させる工程と、を備えることを特徴としている。

【0011】請求項6記載の発明は、請求項5記載の電界発光素子の製造方法であって、前記シール材は、光硬化性樹脂でなることを特徴としている。

【0012】請求項7記載の発明は、請求項5又は請求項6に記載の電界発光素子の製造方法であって、前記保護膜は、有機保護膜と無機保護膜とを積層してなることを特徴としている。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、この発明に係る電界発光素子及びその製造方法の詳細を図面に示す実施形態に基づいて説明する。

【0014】まず、図1に示すように、透明基板1の上に複数のアノード電極2を平行に形成する。ここで、透明基板1の材料としては、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポスルホン、ポリエーテルケトンなどのプラスチックや、ガラスなどの透明材料を用いる。また、アノード電極2の材料としては、アルミニウム(Al)、金(Au)、銀(Ag)、マグネシウム(Mg)、ニッケル(Ni)、亜鉛-バナジウム(ZnV)、インジウム(In)、スズ(Sn)などの単体や、これらの化合物或いは混合物や、金属フィラーが含まれる導電性接着剤などで構成される。このアノード電極2の形成は、好ましくはスパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着法によって行われ形成するが、スピンコート、グラビアコート、ナイフコートなどによる印刷や、スクリーン印刷、フレキシ印刷などを用いて形成してもよい。そして、アノード電極2の光透過率は、80%以上に設定することが好ましい。

【0015】次に、図2に示すように、本実施形態では、アノード電極2における、後記する正孔輸送層4と接合させる表面を、露出させる開口部3Aを有する層間絶縁膜3を、アノード電極2を含む透明基板1上に形成する。この層間絶縁膜3は、例えばSiO₂をCVD法により基板全面に堆積させた後、フォトリソグラフィ技術及びエッチング技術を用いてパターン形成することができる。

【0016】その後、図3に示すように、少なくとも発光領域全体に亘って、順次、正孔輸送層4、電子輸送層5を積層する。この正孔輸送層4としては、例えば、カルバゾール重合体とTPD：トリフェニル化合物とを共蒸着して10～1000nm(好ましくは、100～700nm)の膜厚に形成する。また、電子輸送層5としては、金属と有機配位子から形成される金属錯体化合物、好ましくは、Alq₃(トリス(8-キノリノレート)アルミニウム錯体)、Znq₂(ビス(8-キノリノレート)亜鉛錯体)、Bebq₂(ビス(8-キノリノレート)ベリリウム錯体)、Zn-BTZ(2-(*o*-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール亜鉛)、ペリレン誘導体などを10～1000nm(好ましくは、100～700nm)の膜厚になるように蒸着して積層する。

【0017】次に、図4に示すように、電子輸送層5の上に、アノード電極2と交差する方向に沿って複数のカソード電極6を形成する。このカソード電極6は、電子輸送層5へ効率的に電子注入を行える仕事関数の低い金属、好ましくは、Mg、Sn、In、Ag、Li、Alなどの単体、又はこれらの合金で形成する。

【0018】その後、図5に示すように、カソード電極6を含む電子輸送層5及び正孔輸送層4の全体を覆うように、パラキシレン樹脂でなる有機保護膜7を形成する。この有機保護膜7の成膜法としては、CVD法、蒸着法を用いることができ、その膜厚は1000nm～10000nmとなるように形成する。その後、図6に示すように、有機保護膜7を覆うように、二酸化セリウム(CeO₂)中にSiO₂を導入してなる無機保護膜8を、膜厚が0.1nm～10000nmとなるように形成する。なお、無機保護膜8の成膜法としては、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法を用いることができる。また、この無機保護膜8を形成するには、カソード電極6を形成した後、有機保護膜7を形成しその真空を破らずに連続成膜するか、もしくはN₂雰囲気中、又は不活性ガス中でロードロックした状態で搬送し、再度真空中において形成する。

【0019】次に、背面基板9を用意し、この背面基板9の表面の周縁に沿ってUV硬化接着剤でなるシール材10を所定の高さを有する枠形状になるように塗布する。なお、背面基板9に周回するように形成されたシール材10には、後記するUV接着剤11を注入するための注入口(図示省略する)を形成する。そして、真空装置内での減圧下(100Torr以下が好ましい)でシール材10を介して透明基板1と背面基板9とを貼り合わせて図7に示すような構造にする。このような貼り合わせの直後に、真空中、又は、窒素ガス雰囲気中や不活性ガス不活性中で、紫外光を照射してシール材10を硬化させる。なお、本実施形態では、紫外光の積算光量を100000mj/cm₂以下に設定した。

【0020】このシール材9を形成するUV硬化接着剤

は、エポキシ樹脂、絶縁性フィラー、光カチオン重合開始剤、カップリング剤、増感剤を混合してなる。

【0021】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA形、ビスフェノールF形、ビスフェノールAD形、ビスフェノールS形、キシレノール形、フェノールノボラック形、クレゾールノボラック形、多官能形、テトラフェニロールメタン形、ポリエチレングリコール形、ポリプロピレングリコール形、ヘキサングリオール形、トリメチロールプロパン形、プロピレンオキサイドビスフェノールA形、水添ビスフェノールA形、又はこれらの混合物などがあり、好ましくは、ビスフェノールA形、ビスフェノールF形、ビスフェノールAD形、ビスフェノールS形である。

【0022】絶縁性フィラーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートなどの各種アクリレート、並びに、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニフェノール-ホルマリン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、シリコーン樹脂、酸化チタン、二酸化珪素、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化アルミニウム、三酸化二アンチモン、シリカなどがあり、好ましくは、超微粒子状無水シリカ：日本アエロジル社製#130、200、300、380、OX50、TT600、MOX80、170、疎水性R-972、シリコーン処理R-202、805、812がある。

【0023】光カチオン重合開始剤としては、一般式 $(Ar-N_2+X-)$ で表せるアリルジアソニウム塩(Ar は、ニトロ基、メトキシ基、メルホリノ基、塩素を置換基として持つベンゼン又はベンゼン単体であり、 $X-$ は、 PF_6- 、 AsF_6- 、 SbF_6- 、 $SbCl_6-$ 、 BF_4- 、 $SnCl_6-$ 、 $FeCl_4-$ 、 $BiCl_5-$ である。)、一般式 (Ar_2I+X-) 及び一般式 (Ar_3S+X-) で表せるジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩(Ar は、ニトロ基、メトキシ基、 t -ブチル基、メチル基、塩素基、アセトアミド基を置換基として持つベンゼン又はベンゼン単体であり、 $X-$ は、 PF_6- 、 AsF_6- 、 BF_4- 、 SbF_6- 、 ClO_4- 、 CF_3SO_4- 、 FSO_3- 、 F_2PO_2- 、好ましくは、 PF_6- 、 AsF_6- 、 BF_4- 、 SbF_6- と Ar との塩)である。

【0024】カップリング剤としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシ

(実施例)

アノード電極2 ITO ($8\Omega/\square$)

正孔輸送層4 トリフェニルジアミン誘導体(TPD)、厚さ50nm

シラン、アミノシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのシランカップリング剤が好ましく、その中でも、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランが、より好ましい。

【0025】増感剤としては、エリスロシン、エオシンなどのキサンテン系色素、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロ、ベンゾフラビン、セトフラビン、ホスヒンR、ペリレン、アントラセン、フェノチアジン、チオキサントン、クロルチオキサントン、ベンゾフェノン、フルオレノン、アントラキノンなどがある。

【0026】次に、図8に示すように、シール材10を介して貼り合わされた透明基板1と背面基板9との間隙に注入口からUV接着剤11を注入する。このUV接着剤11は、25℃、1atmにおいてJIS K6833に規定されている粘度測定に準拠した方法で、粘度1000mPa・s以下(好ましくは、100mPa・s以下)に調整して注入する。注入後は、UV接着剤11を直ちに減圧下、不活性ガス雰囲気中、又は窒素ガス雰囲気中でUV照射して硬化させる。このようにして、図8に示すような電界発光素子12の製造することにより透明基板1と背面基板9との貼り合わせによる応力がシール剤10で緩和されるため、カソード電極6が正孔輸送層4及び電子輸送層5を突き破りアノード電極2とショートすることを防止でき、またUV接着剤11は流体であるため、注入時に正孔輸送層4及び電子輸送層5に強い応力がかからない。

【0026】次に、本実施形態の電界発光素子12の実施例の詳細な構成を以下に示す。

- 電子輸送層 5 Alq3：(8-ハイドロキシキノリンアルミニウム、厚さ50nm)
- カソード電極 6 MgIn、厚さ400nm
- シール材 10 成分
- エポキシ(ビスフェノールA)
 - 油化シェル製828(エポキシ当量190)60部
 - 油化シェル製1001(エポキシ当量470)40部
 - 上記エポキシを基剤100部に対して、以下、
 - 光カチオン重合開始剤
 - メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5部
 - 無機充填剤(シリカ)
 - 日本アエロジル製R-927(シリカパウダー)10部
 - シランカップリング剤
 - 東レ・ダウコーニング・シリコン製γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン0.1部
- UV接着剤 11 成分
- エポキシ(ビスフェノールA)；東都化成製YD-119(エポキシ当量200)80部
 - 3級カルボン酸グリシジルエステル；東都化成製ネオトートE(エポキシ当量260)20部
 - エポキシと3級カルボン酸グリシジルエステルを基剤100部に対して
 - 光カチオン重合開始剤
 - メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5部
 - 無機充填剤(シリカ)
 - 日本アエロジル製R-927(シリカパウダー)5部
 - シランカップリング剤
 - 東レ・ダウコーニング・シリコン製γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン0.1部

上記した構成の実施例において、シール材10をUV樹脂で形成し、透明基板1と背面基板9とシール材10との間にUV接着剤11を注入した実施例1〜3と、背面基板9の周縁部を周回するシール材10を形成せず背面基板9の全面にシール材10の材料であるUV樹脂を電界発光素子を覆う厚さに塗布した比較例1〜3を用意し、これらを80℃の環境で、黒点(ダークスポット)の成長(黒点の直径)を経時的に測定した結果を図9に示す。

【0027】上記図9に示すように、実施例1〜3及び比較例1〜3のすべてが80℃の条件下で黒点の直径が約65μm以下であり、有機層の劣化を有効に抑えて黒点の成長を抑制することができた。特に、シール材料10を形成し、UV接着剤11を注入した実施例1〜3では比較例1〜3よりも黒点の成長を抑制することが判った。以上、実施形態について説明した、本発明はこれに限定されるものではなく、構成の要旨に付随する各種の変更が可能である。例えば、上記した実施形態では、有機層として正孔輸送層4と電子輸送層5とを積層した2

層構造の場合について説明したが、これらの間に発光層を介在させる構成としてもよい。

【発明の効果】以上の説明から明かなように、この発明によれば、黒点の発生・成長を抑制し、発光寿命の長い電界発光素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電界発光素子の製造方法の実施形態を示す工程断面図。

【図2】実施形態の工程断面図。

【図3】実施形態の工程断面図。

【図4】実施形態の工程断面図。

【図5】実施形態の工程断面図。

【図6】実施形態の工程断面図。

【図7】実施形態の工程断面図。

【図8】実施形態の電界発光素子を示す断面図。

【図9】実施例と比較例の黒点成長の測定結果を示すグラフ。

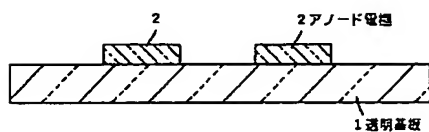
【符号の説明】

1 透明基板(前面基板)

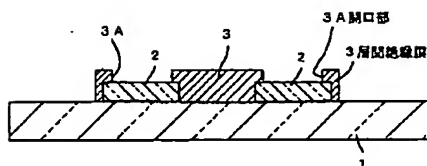
- 2 アノード電極（前面電極）
- 4 正孔輸送層
- 5 電子輸送層
- 6 カソード電極（背面電極）
- 7 有機保護膜
- 8 無機保護膜

- 9 背面基板
- 10 シール材
- 11 UV接着剤（光硬化性樹脂）またはUV接着剤が硬化されたもの
- 12 電界発光素子

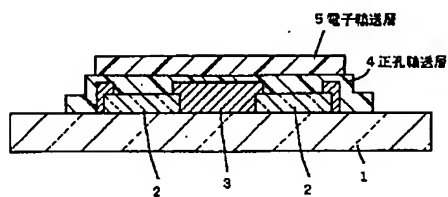
【図1】



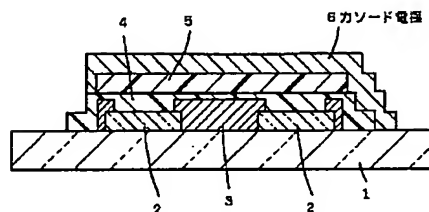
【図2】



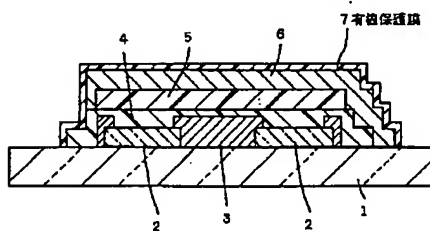
【図3】



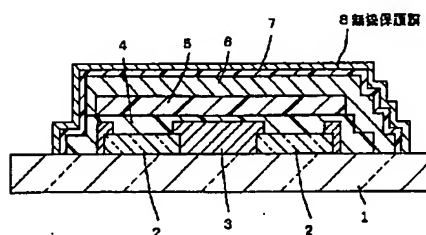
【図4】



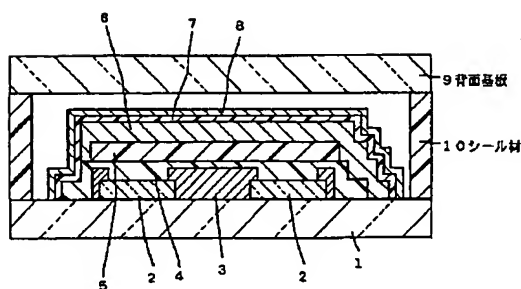
【図5】



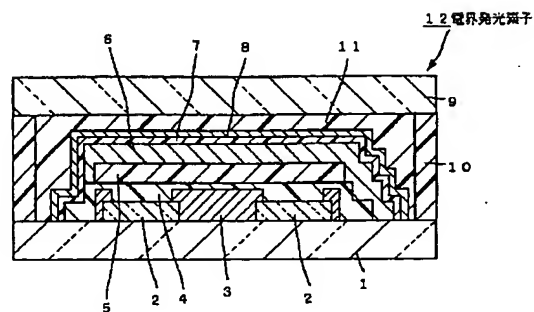
【図6】



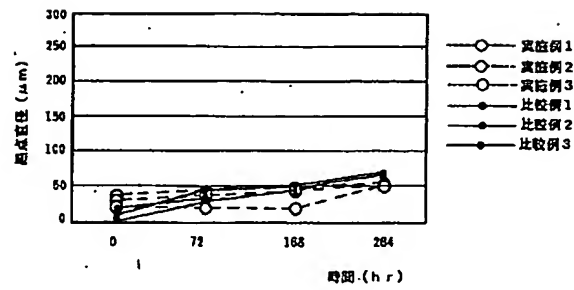
【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 河野 一郎

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ

オ計算機株式会社八王子研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB08 AB12 AB13 AB18 BB01

BB02 DA01 DB03 EA01 EB00

EC00 FA02